

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-151315

(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl.

C08L 71/12  
 C08K 5/523  
 C08K 5/523  
 C08L 25/04  
 C08L 25/04  
 //(C08L 71/12  
 C08L 51:00 )

(21)Application number : 07-331225

(71)Applicant : NIPPON G II PLAST KK

(22)Date of filing : 28.11.1995

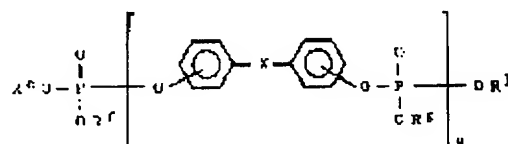
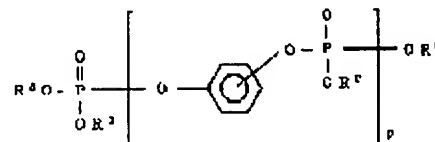
(72)Inventor : SATO TAKUMI  
 TERAUCHI KATSUYUKI

## (54) POLYPHENYLENE ETHER-BASED FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition excellent in flame retardance and impact resistance, good in other characteristics and useful for OA equipments, etc., by blending a condensation type phosphoric acid ester-based flame retardant with a compound rubber-based graft copolymer.

SOLUTION: This resin composition contains (A) 100 pts.wt. (i) polyphenylene ether-based resin or the resin (i) and (ii) aromatic vinyl-based resin, (B) 1-30 pts.wt. condensation type phosphoric acid ester-based flame retardant (e.g. phenyl-resorcin-polyphosphate) of formula I or II [Ra to Rh are each an alkyl, phenyl or an alkylphenyl; X is phenylene, a 1-6C alkylene or SO<sub>2</sub>; (p) and (q) are each 1-30] and (C) 0.5-30 pts.wt. compound rubber-based graft copolymer obtained by grafting a vinylic monomer to a compound rubber containing a polyorganosiloxane and a polyalkyl(metha)acrylate. Furthermore, the component A is composed of preferably 99-1wt.% component (i) and 1-99wt.% component (ii).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.06.2005

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application converted  
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

of 2

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-151315

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P		C 0 8 L 71/12	L Q P
C 0 8 K 5/523	K G B		C 0 8 K 5/523	K G B
	L Q M			L Q M
C 0 8 L 25/04	L D W		C 0 8 L 25/04	L D W
	L E D			L E D

審査請求 未請求 請求項の数 6 F I (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-331225

(22) 出願日 平成7年(1995)11月28日

(71) 出願人 390000103

日本ジーイープラスチック株式会社

東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号

(72) 発明者 佐藤 匠

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイープラスチック株式会社内

(72) 発明者 寺内 克行

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイープラスチック株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル系難燃性樹脂組成物

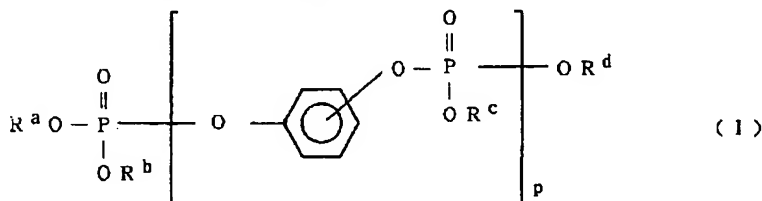
(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性に優れ、しかもその他の特性も良好なポリフェニレンエーテル (P P E) 系難燃性樹脂組成物を提供する。

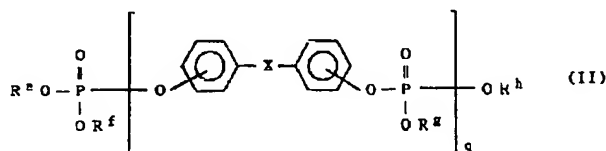
【解決手段】 (A) P P E 系樹脂またはこれと芳香族ビニル系樹脂 100 重量部、(B) 下記式 (I) または (II) で示され

る縮合リン酸エステル系難燃剤 1 ~ 30 重量部、および (C) ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル (メタ) アクリレートを含む複合ゴムにビニル系単量体がグラフトしてなる複合ゴム系グラフト共重合体 0.5 ~ 30 重量部を含む樹脂組成物。

【化 1】



【化 2】

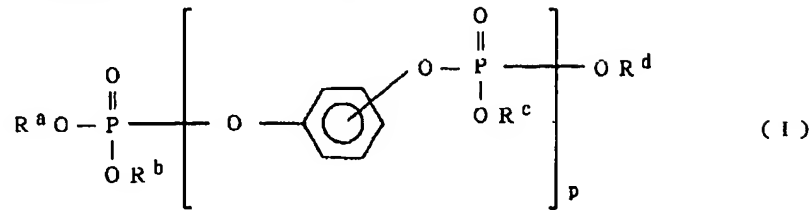


(上記式中、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>、R<sup>g</sup>、R<sup>h</sup> = アルキル、フェニルまたはアルキルフェニ

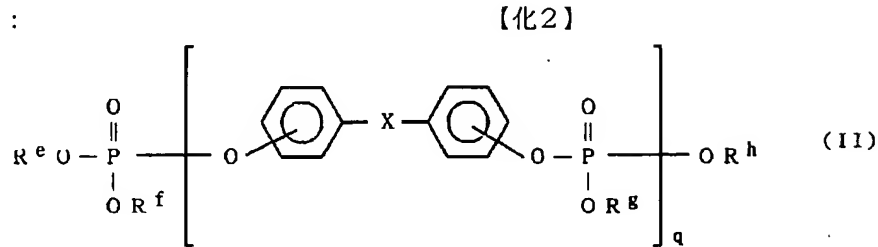
ル；X = フェニレン、炭素数 1 ~ 6 のアルキレンまたは -SO<sub>2</sub>-；p および q = 1 ~ 30 の整数)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂またはこれと芳香族ビニル系樹脂100重量部、(B) 次式



または次式(II)：



(上記式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ 、 $\text{R}^f$ 、 $\text{R}^g$  および  $\text{R}^h$  はそれぞれ独立して、アルキル基、フェニル基またはアルキルフェニル基を表し、Xはフェニレン基、炭素数1～6のアルキレン基または $-\text{SO}_2-$ 基を表し、pおよびqはそれぞれ独立して、1～30の整数である)で示される縮合リン酸エステル系難燃剤1～30重量部、および(C) ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル(メタ)アクリレートを含む複合ゴムにビニル

(I)：

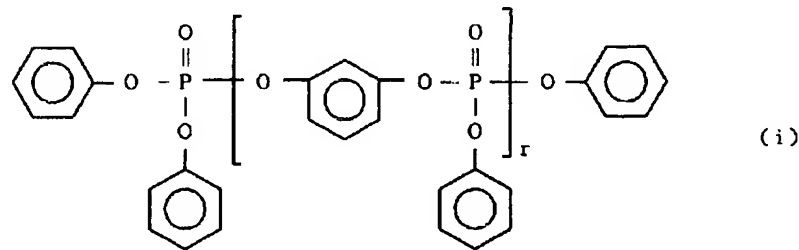
【化1】

系単量体がグラフトしてなる複合ゴム系グラフト共重合体0.5～30重量部を含む樹脂組成物。

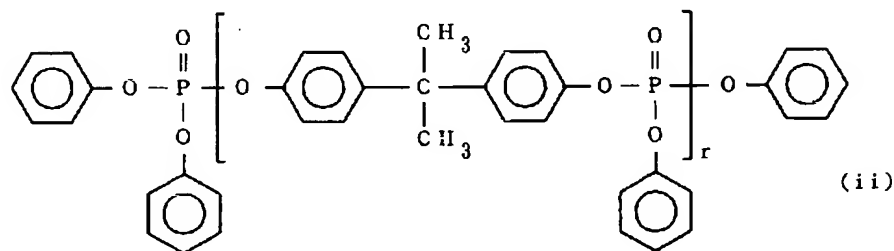
【請求項2】 成分(A)が、ポリフェニレンエーテル系樹脂99～1重量部および芳香族ビニル系樹脂1～99重量部から成る請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 成分(B)が、次式(i)、(ii)および(iii)：

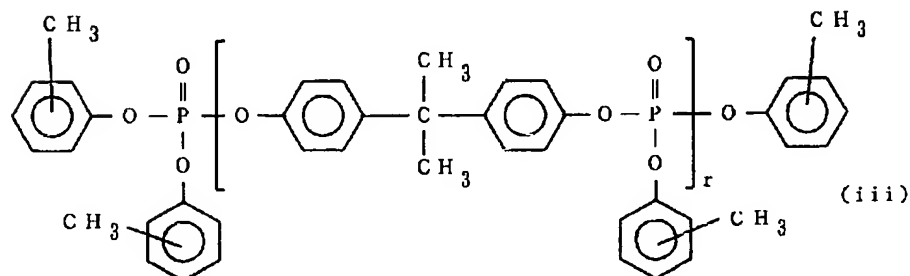
【化3】



【化4】



【化5】



(上記式中、rは1～30の整数である)で示される化合物群から選択される請求項1または2記載の樹脂組成

物。

【請求項4】 成分(C)が、ポリオルガノシロキサン

ゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが交互に絡み合っただけで複合一体化されている構造を有する複合ゴムに、1種または2種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体である請求項1〜3のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【請求項5】成分(C)の複合ゴムにおいて、ポリオルガノシロキサンゴム成分の主骨格がジメチルシロキサンの繰返し単位を有し、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の主骨格がn-ブチルアクリレートの繰返し単位を有する請求項1〜4のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【請求項6】成分(C)の複合ゴムにおいて、ポリオルガノシロキサンゴム成分3〜90重量%に対してポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が97〜10重量%の割合で含まれる請求項1〜5のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリフェニレンエーテル(以下、PPEと称することがある)系樹脂を含む難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】PPE系樹脂は、電気的性質および機械的性質が優れ、高い熱変形温度および自己消化性を有し、極めて有用なエンジニアリングプラスチック材料として注目されている。一般にPPE系樹脂は熔融温度が高く、また熔融粘度も高いので成形加工に際し、高い成形温度と圧力を要し、熔融による成形加工が困難である。そのため、例えば特公昭43-17812号公報に示されるようにポリスチレン系樹脂とブレンドすることにより、成形加工性を付与している。

【0003】PPE系樹脂に難燃性を付与する方法としては、従来、リン酸エステル系難燃剤が用いられてきた。リン酸エステル系難燃剤としては、トリフェニルホスフェート(以下、TPPと略することがある)が一般的であるが、TPPは低分子量化合物であるため、成形時に発煙したり、ブリードアウトして金型や成形品を汚染してしまうという欠点を有する。

【0004】TPPの上記欠点を改良するために、最近では縮合型リン酸エステル系難燃剤が用いられるようになってきた。縮合型リン酸エステル系難燃剤は、レゾルシンポリフェニルホスフェート(特開昭57-207641号公報および特開昭57-207642号公報)、ビスフェノールAポリフェニルホスフェート、ビスフェノールAポリクレジルホスフェート(特開昭55-118957号公報および特開昭59-202240号公報)等が知られている。前記した縮合型リン酸エステル系難燃剤は、成形時の発煙や金型汚染

等を大幅に改善することができる。しかしながら、得られる成形品の耐衝撃性が、TPPを配合した場合に比べて大きく低下するという欠点を有している。したがって、最近の高い耐衝撃性が要求されるようなOA機器のハウジング等の用途では、使用に耐えられないといった問題がある。

【0005】樹脂組成物の耐衝撃性を改良するためには一般に、ゴム成分を添加する方法が採られる。PPE系樹脂に添加されるゴム成分としては、特開昭48-62851号公報に開示されているようなA-B-A'型エラストマーブロック共重合体(A, A': 芳香族ビニル化合物、B: 共役ジエン)、あるいは芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックX少なくとも2個および共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックY少なくとも1個を有し、かつ水素添加されているところのブロック共重合体等が知られている。これらのゴム成分を前記した縮合型リン酸エステル系難燃剤と共にPPE系樹脂に添加すると、TPPの場合と同等もしくはそれ以上の耐衝撃性を得ることができる。しかしながら、前記したゴム成分はすべて、その添加により樹脂組成物の難燃性を著しく低下させてしまう。したがって、耐衝撃性を改善するために前記ゴム成分を添加すると、難燃性を改善するためにさらに難燃剤の添加量を増加しなければならず、それによって耐衝撃性が再び低下するという悪循環に陥る。よって、縮合型リン酸エステル系難燃剤をPPE系樹脂に使用した場合には、TPPを用いた場合と同等の難燃性および耐衝撃性を得るために、多量の難燃剤とゴム成分を添加しなければならなくなり、その結果、耐衝撃性以外の機械的特性、例えば引張り強度、曲げ強度、曲げ弾性率、熱安定性、成形時の流動性といった特性が大きく低下してしまうことになる。

【0006】本発明は、耐衝撃性に優れ、しかもその他の特性も良好なPPE系難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。

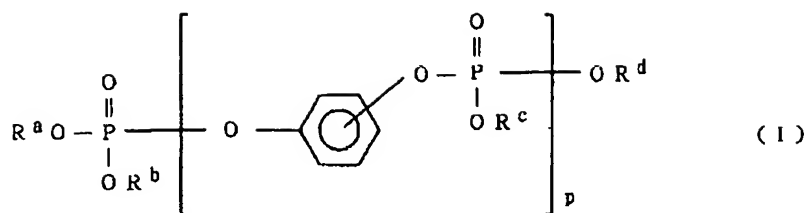
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、PPE系難燃性樹脂組成物について鋭意検討を重ねた結果、PPE系樹脂に、縮合型リン酸エステル系難燃剤と共に、特定の構造を有するシリコン系ゴム成分を含む複合ゴム系グラフト共重合体を配合すると、難燃性を損なわずに耐衝撃性を大きく改良できることを見出し、本発明に至った。

【0008】すなわち本発明の樹脂組成物は、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂またはこれと芳香族ビニル系樹脂100重量部、(B)次式(I):

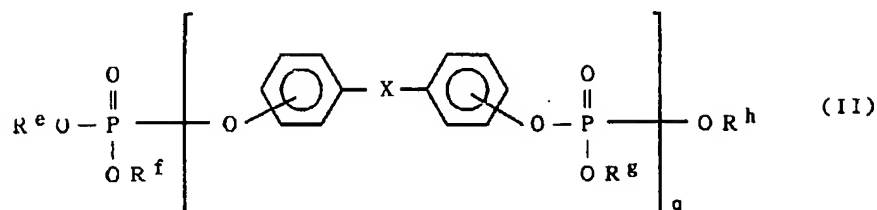
【0009】

【化6】



または次式 (II) :

【0010】



(上記式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ 、 $\text{R}^f$ 、 $\text{R}^g$  および  $\text{R}^h$  はそれぞれ独立して、アルキル基、フェニル基またはアルキルフェニル基を表し、 $\text{X}$  はフェニレン基、炭素数1~6のアルキレン基または $-\text{SO}_2-$ 基を表し、 $p$  および  $q$  はそれぞれ独立して、1~30の整数である) で示される縮合リン酸エステル系難燃剤1~30重量部、および(C) ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル(メタ)アクリレートを含む複合ゴムにビニル

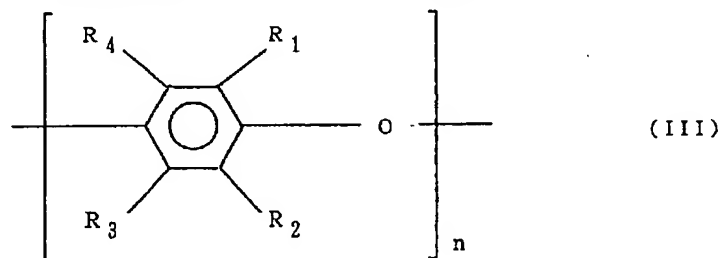
系単量体がグラフトしてなる複合ゴム系グラフト共重合体0.5~30重量部を含む。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明では、成分(A)におけるPPE系樹脂は公知のものが使用できる。PPE系樹脂とは、例えば一般式(III)：

【0012】

【化8】



(式中 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  および  $\text{R}_4$  はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、置換炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基、フェノキシ基またはニトロ基を表し、 $n$  は重合度を表す整数である) で示される重合体の総称であって、上記一般式で示される重合体の一種単独であっても、二種以上が組合わされた共重合体であってもよい。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  および  $\text{R}_4$  の具体例としては、塩素、臭素、ヨウ素、メチル、エチル、プロピル、アリル、フェニル、ベンジル、メチルベンジル、クロロメチル、ブromoメチル、シアノエチル、シアノ、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、ニトロ等の基が挙げられる。

【0013】ポリマーの具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジクロロメチル-1,4-フェ

ニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジブromoメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジトリル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,5-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルなどが挙げられる。好ましいPPE系樹脂は、上記式(III)における $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  がアルキル基、特に炭素原子数1~4のアルキル基であるポリマーであり、 $n$  は通常50以上が好ましい。またPPE共重合体としては上記ポリフェニレンエーテル繰返し単位中にアルキル三置換フェノール例えば2,3,6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を挙げることができる。またこれらのPPEに、スチレン系化合物がグラフトした共重合体であってもよい。スチレン系化合物グラフト化ポリフェニレンエーテルとしては上記PPEにスチレン系化合物として、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどをグラフト重合して得られる共重合体である。

【0014】本発明においては、成分(A)は上記したPPE系樹脂またはこれと芳香族ビニル系樹脂である。

芳香族ビニル系樹脂は、スチレンもしくはその誘導体例えば *p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*p*-メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等の単独重合体および共重合体が挙げられる。また、上記した芳香族ビニル化合物を70~99重量%と、ジエンゴム1~30重量%とからなるゴム変性ポリスチレン(HIPS)を使用することができる。HIPSを構成するジエンゴムとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジエン系化合物の単独重合体、共役ジエン系化合物と不飽和ニトリル化合物または芳香族ビニル化合物との共重合体さらには天然ゴムなどが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特にポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体が好ましい。HIPSは、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合またはそれらの組合せの方法により得られる。また、その他にスチレン-アクリロニトリル-アクリレート共重合体、FPDM系ゴム変性ポリスチレン、アクリルゴム変性スチレン-アクリロニトリル共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体等のポリスチレン熱可塑性エラストマーなどが芳香族ビニル系樹脂として例示される。

【0015】成分(A)においては、PPE系樹脂と芳香族ビニル系樹脂とは任意の割合で配合できるが、通常その配合比率はPPE系樹脂99~1重量部に対して芳香族ビニル系樹脂1~99重量部である。好ましくは、PPE系樹脂80~20重量部に対して芳香族ビニル系樹脂20~80重量部である。

【0016】本発明において使用する(B)縮合リン酸エステル系難燃剤は、上記式(I)または(II)で示される。式(I)または(II)において、アルキル基とし

ては、直鎖状でも分枝状でもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。アルキルフェニル基としては、例えばトリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基等が挙げられる。

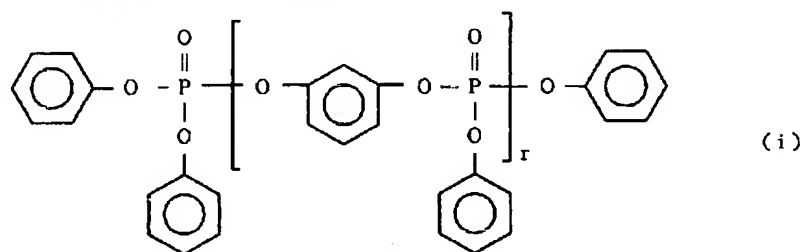
【0017】具体的には、フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート(式(I)において $R^a \sim R^d$  = フェニル基)、フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(式(I)において $R^a \sim R^d$  = フェニル基とトリル基との両方を有する)、クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(式(I)において $R^a \sim R^d$  = トリル基)、フェニル・ヒドロキノ・ポリホスフェート(式(I)において $R^a \sim R^d$  = フェニル基)、フェニル・ビスフェノールA・ポリホスフェート(式(II)において $R^e \sim R^h$  = フェニル基、 $X$  = ジメチルメチレン)、フェニル・ビスフェノールS・ポリホスフェート(式(II)において $R^e \sim R^h$  = フェニル基、 $X$  =  $SO_2$ )、クレジル・ヒドロキノ・ポリホスフェート(式(I)において $R^a \sim R^d$  = トリル基)、クレジル・ビスフェノールA・ポリホスフェート(式(II)において $R^e \sim R^h$  = トリル基、 $X$  = ジメチルメチレン)、クレジル・ビスフェノールS・ポリホスフェート(式(II)において $R^e \sim R^h$  = トリル基、 $X$  =  $SO_2$ )等が挙げられる。

【0018】成分(B)は、2種以上の化合物の混合物であることができ、また重合度の異なる化合物の混合物であることができる。

【0019】好ましい成分(B)は、次式(i)、(i)および(iii)：

【0020】

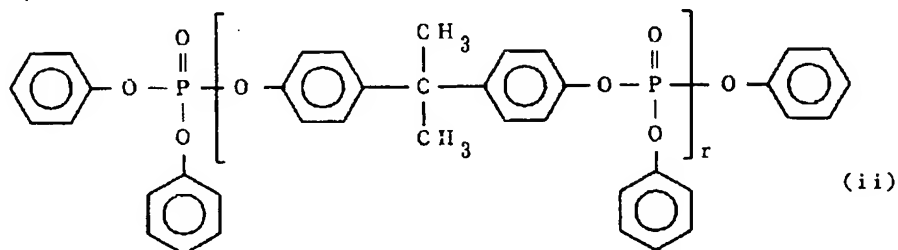
【化9】



(i)

【0021】

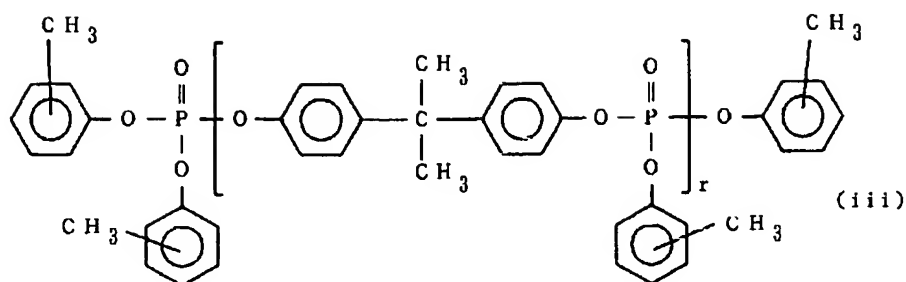
【化10】



(ii)

【0022】

【化11】



(上記式中、 $r$ は1~30、好ましくは1~10の整数である)から選択される。 $r$ は、平均値であることができる。

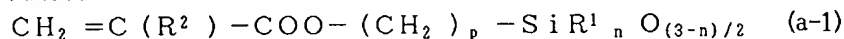
【0023】(B)縮合リン酸エステル系難燃剤は、成分(A)100重量部に対して、1重量部以上、好ましくは5重量部以上、かつ30重量部以下、好ましくは25重量部以下配合される。1重量部未満では、難燃剤としての実用のレベルに達せず、また30重量部を超えると可塑化効果のために押出し加工が現実的に困難となる。

【0024】次に、本発明において使用する成分(C)について述べる。成分(C)は、例えば特開昭64-79257号公報に記載されているような、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが交互に絡み合って複合一体化されている構造を有する複合ゴムに、1種または2種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体である。

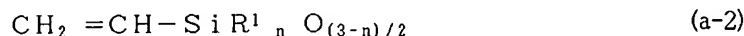
【0025】このような複合ゴム系グラフト共重合体は、特開昭64-79257号公報に記載されている方法を用いて製造することができる。

【0026】このような複合ゴムは、乳化重合法によって製造するのが適している。まずポリオルガノシロキサンゴムのラテックスを調製し、次にアルキル(メタ)アクリレートゴムの合成用単量体をポリオルガノシロキサンゴムラテックスのゴム粒子に含浸させてから、アルキル(メタ)アクリレートゴムの合成用単量体を重合させるのが好ましい。

【0027】ポリオルガノシロキサンゴム成分は、例えば以下に示すオルガノシロキサンおよび架橋剤(A)を用いて乳化重合により調製することができ、その際、さ

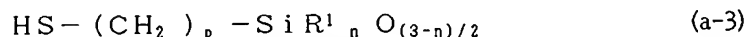


【0033】



または

【0034】



(上記式中、 $\text{R}^1$ は低級アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等またはフェニル基を表し、 $\text{R}^2$ は水素原子またはメチル基を表し、 $n$ は0、1または2を表し、 $p$ は1~6の整数を表す)で示される単位を形成し得る化合物が用いられる。上記式(a-1)の単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシシロキサンはグラ

フにグラフト交叉剤(a)を併用することができる。

【0028】オルガノシロキサンとしては、例えば、ジメチルシロキサン等の鎖状オルガノシロキサンが挙げられる。また、3員環以上、好ましくは3~6員環の各種の環状オルガノシロキサンを用いることもできる。例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

【0029】これらのオルガノシロキサンを単独または2種以上混合して用いることができる。これらの使用量は、好ましくはポリオルガノシロキサンゴム成分中50重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。

【0030】架橋剤(A)としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等を用いることができる。特に4官能性の架橋剤が好ましく、この中でもテトラエトキシシランが特に好ましい。架橋剤は単独で用いてもよく、また2種以上併用してもよい。架橋剤の使用量はポリオルガノシロキサンゴム成分中0.1~30重量%が好ましい。

【0031】グラフト交叉剤(a)としては、次式:

【0032】

【化12】

【化13】

【化14】

フト効率が高いため、有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、高い耐衝撃性を発現するという点で有利である。なお、式(a-1)の単位を形成し得るものとしてメタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$



・メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 $\delta$ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上併用してもよい。グラフト交叉剤の使用量は、好ましくはポリオルガノシロキサンゴム成分中0~10重量%である。

【0035】このポリオルガノシロキサンゴム成分のラテックスの製造は、例えば米国特許第2891920号明細書、同第3294725号明細書等に記載された方法を用いることができる。本発明の実施では、例えばオルガノシロキサンと架橋剤(A)および所望によりグラフト交叉剤(a)の混合溶液とを、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等を用いて水と剪断混合する方法により製造することが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸はオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時に重合開始剤ともなるので好適である。この際、アルキルベンゼンスルホン酸の金属塩、アルキルスルホン酸の金属塩等を併用すると、グラフト重合を行う際にポリマーを安定に維持するのに効果があるので好ましい。

【0036】次に、上記複合ゴムを構成するポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分は、以下に示すアルキル(メタ)アクリレート、架橋剤(B)およびグラフト交叉剤(b)を用いて合成することができる。

【0037】アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、特に*n*-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0038】架橋剤(B)としては、例えばエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

【0039】グラフト交叉剤(b)としては、例えばアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。アリルメタクリレートは架橋剤として用いることもできる。これら架橋剤およびグラフト交叉剤は単独で用いてもよく、また2種以上併用してもよい。これら架橋剤およびグラフト交叉剤の合計の使用量は、好ましくはポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分中0.1~20重量%であ

る。

【0040】ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の重合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサンゴム成分のラテックス中へ上記アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤およびグラフト交叉剤を添加し、ポリオルガノシロキサンゴム粒子へ含浸させた後、通常のラジカル重合開始剤を作用させて行う。重合の進行と共にポリオルガノシロキサンゴムの架橋網目に相互に絡んだポリアルキル(メタ)アクリレートゴムの架橋網目が形成され、実質上分離できない、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分との複合ゴムのラテックスが得られる。なお、本発明の実施に際しては、この複合ゴムとしてポリオルガノシロキサンゴム成分の主骨格がジメチルシロキサンの繰返し単位を有し、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の主骨格が*n*-ブチルアクリレートの繰返し単位を有する複合ゴムが好ましく用いられる。

【0041】この様にして乳化重合により調製された複合ゴムは、ビニル系単量体とグラフト共重合可能である。この複合ゴムをトルエンにより90℃で12時間抽出して測定したゲル含量は80重量%以上であると好ましい。

【0042】また、上記の複合ゴムにおけるポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の割合は、前者が3~90重量%に対して後者が97~100重量%であるのが好ましく、また、複合ゴムの平均粒子径は0.08~0.6 $\mu$ mであるのが好ましい。

【0043】上記の複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、プロモスチレン、*p*-メチルスチレン、クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系単量体；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等の各種ビニル系単量体が挙げられ、これらを単独でまたは2種以上組合せて用いることができる。特に好ましいビニル系単量体はスチレン系単量体である。

【0044】ビニル系単量体は、上記した複合ゴム30~95重量%に対して5~70重量%の割合で含まれると好ましい。

【0045】複合ゴム系グラフト共重合体は、上記ビニル系単量体を上記の複合ゴムのラテックスに加え、ラジカル重合技術によって一段または多段で重合させて得られる複合ゴム系グラフト共重合体ラテックスを、塩化カルシウムまたは硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固することにより分離、回収

することができる。

【0046】このような複合ゴム系グラフト共重合体は、例えば三菱レイヨン株式会社より、メタブレンSX-2として商業的に入手可能である。

【0047】上記した成分(C)複合ゴム系グラフト共重合体は、(A)100重量部に対して、0.5重量部以上、かつ30重量部以下、好ましくは20重量部以下の割合で配合される。(C)の量が少なすぎると本発明の効果が発揮されず、また多すぎると成形体の剛性が低下してしまう。

【0048】本発明の樹脂組成物には、上記の成分の他に、その物性を損なわない限りにおいて樹脂の混合時、成形時に他の樹脂、慣用の添加剤、たとえば顔料、染料、補強剤(ガラス繊維、炭素繊維など)、充填剤(カーボンブラック、シリカ、酸化チタンなど)、耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良剤、帯電防止剤などを添加することができる。

【0049】本発明の樹脂組成物を製造するための方法に特に制限はなく、通常の方法が満足に使用できる。しかしながら一般に熔融混練法が望ましい。少量の溶剤の使用も可能であるが、一般に必要な。装置としては特に押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等を例として挙げることができ、これらを回分的または連

続的に運転する。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】なお、実施例においては次の化合物を使用した。

成分(A)：

PPE系樹脂：固有粘度(クロロホルム、25℃)0.48dl/gのポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、日本ジーイープラスチック社製(以下、これをPPEと称する)

芳香族ビニル系樹脂：ハイインパクトポリスチレン(HIPS)(商標：トーポレックス 876-HF、三井東圧化学株式会社製)(以下、これをHIPSと称する)

成分(B)：

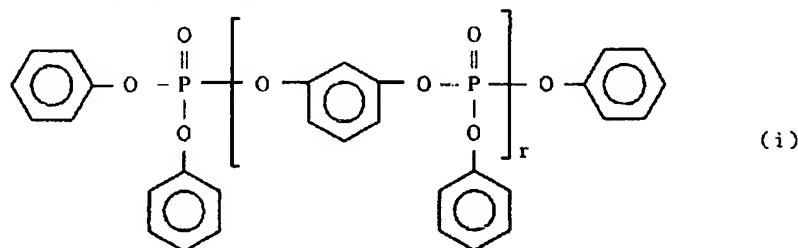
B-1：下記式(i)で示される化合物、ただし $r=1\sim10$ の混合物(商標：CR733S、大八化学株式会社製)

B-2：下記式(ii)で示される化合物、ただし $r=1\sim10$ の混合物(商標：CR741、大八化学株式会社製)

B-3：下記式(iii)で示される化合物、ただし $r=1\sim10$ の混合物(商標：CR741c、大八化学株式会社製)

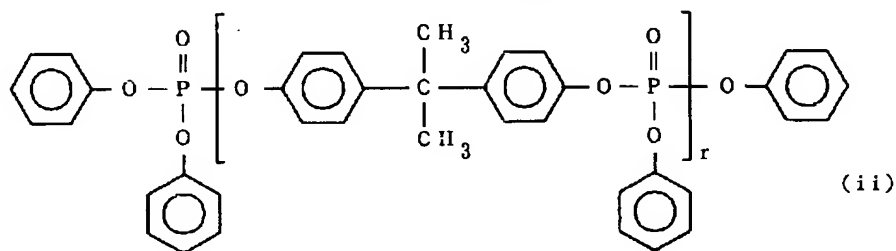
【0052】

【化15】



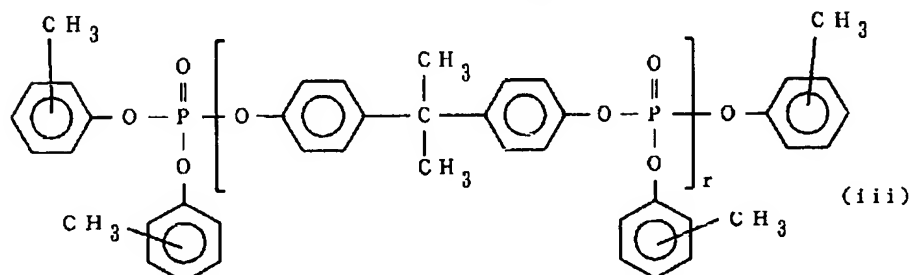
【0053】

【化16】



【0054】

【化17】



また、比較のために以下の化合物を使用した：

TPP：トリフェニルホスフェート(大八化学株式会社

製)

成分(C)：

メタブレン SX-2：商品名、三菱レイヨン株式会社製、複合ゴム（ジメチルシロキサンゴム成分およびn-ブチルアクリレートゴム成分にスチレンがグラフトして成る複合ゴム系グラフト共重合体）

また、比較のために以下のゴム成分を使用した：

KRATON G1651；商標、シェルケミカル社製、水素添加ポリスチレン（ブロックX）-ポリブタジエン（ブロックY）ブロック共重合体。

【0055】実施例1～3および比較例1～7、

表1に示す割合（重量比）の成分を、30mm二軸押出機で混練設定温度 280℃、回転数280rpmで熔融混練し、ペレットを作った。このペレットを用いて、設定温度 260℃、金型温度80℃の条件にて射出成形した。得られた成形品について以下の特性評価を行った。結果を表1に示す。

(1) 荷重たわみ温度

ASTM D648にしたがって、厚み1/4 インチの試験片を荷重18.6kg/cm<sup>2</sup> にて測定した。

(2) アイゾット衝撃強度

ASTM D256にしたがって、厚み1/8 インチ、ノッチ付で、23℃において測定した。

(3) 引張り強度

ASTM D638にしたがって測定した。

(4) 曲げ弾性率

ASTM D790にしたがって測定した。

(5) 難燃性試験（UL94/V0, VI, VII試験）

5個の試験棒（厚み1.6 mm）をアンダーライターズラボラトリーズインコーポレーションのブレチン94”材料分類のための燃焼試験”（以下、UL-94という）に示される試験方法にしたがって試験した。この試験方法により、供試材料を、5個の試料の結果に基づいてUL

-94 V-0、V-IおよびV-IIのいずれかの等級に評価した。UL-94についての各Vの等級の基準は概略次の通りである。

V-0：点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が5秒以下であり、かつ全試料とも脱脂綿に着火する微粒炎を落下しない。

V-I：点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が25秒以下であり、かつ全試料とも脱脂綿に着火する微粒炎を落下しない。

V-II：点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が25秒以下であり、かつこれらの試料が脱脂綿に着火する微粒炎を落下する。

【0056】また、UL-94は全試験棒が特定のV等級に合格しなければ、その等級に分類してはならない旨を規定している。この条件を満たさない場合には、その5個の試験棒は最も成績の悪い1個の試験棒の等級を与えられる。例えば1個の試験棒がV-IIに分類された場合には、5個の全試験棒に対する等級はV-IIである。また、HBは、上記V-0、V-I、V-IIの規定を満たさないもので、別途規定された水平燃焼試験を満たす等級である。

(6) 成形時発煙の有無

試験片を作成した際の、射出成形機ノズル部における発煙量を目視にて観察した。

(7) 金型および成形品の汚染の有無

射出成形機で箱型成形品（タテ100 mm、ヨコ70 mm、高さ20 mm、厚さ2mm）を成形し、金型および成形品への付着物を目視にて観察した。

【0057】

【表1】

表 1

	実 施 例			比 較 例						
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
<b>成分 (重量部)</b>										
(A) PPE	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
HIPS	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
(B) B-1	10	-	-	10	-	-	10	-	-	-
B-2	-	10	-	-	10	-	-	10	-	-
B-3	-	-	10	-	-	10	-	-	10	-
TPP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
(C) メタブレン SX-2	3	3	3	-	-	-	-	-	-	-
KRATON G1651	-	-	-	-	-	-	3	3	3	-
<b>評価試験</b>										
荷重たわみ温度 (°C)	102	106	107	101	104	105	102	105	106	99
アイゾット衝撃強度 (Kg・cm/cm)	22	21	19	11	10	9	20	18	16	18
引張り強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	500	520	520	520	540	550	490	490	500	480
曲げ弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )	23100	23400	23400	23700	23900	23900	22800	22900	22900	23500
難燃性 (UL94)	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	HB	HB	HB	V 1
成形時発煙	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有
金型および成形品の汚染	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有

成分 (B) 難燃剤を単独で使用する (比較例 1~3) と、TPP を用いた場合 (比較例 7) と比べて成形時の発煙および金型や成形品の汚染を防ぐことができるが、アイゾット衝撃強度が非常に低い。また、成分 (B) を慣用のゴム成分と組合せて用いる (比較例 4~6) と、アイゾット衝撃強度は高くなるが、難燃性は低い。それに対して、成分 (B) と (C) とを組合せて使用した実施例 1~3 の樹脂組成物では、難燃性に優れ、アイゾッ

ト衝撃強度も高く、しかも成形時の発煙および金型や成形品の汚染もないことがわかる。

#### 【0058】

【本発明の効果】本発明の樹脂組成物は、難燃性および耐衝撃性に優れ、しかもその他の特性も良好であるので、OA 機器を中心とした種々の分野において幅広く使用でき、産業上非常に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

//(C 08 L 71/12

51:00)